

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公開番号

特開2002-124261

(P2002-124261A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | P I | テラコード (参考) |
|---------------------------|-------|---------|-------------|
| H 0 1 M | 4/58 | H 0 1 M | 5 H 0 2 9 |
| | 4/02 | | C 5 H 0 5 0 |
| | 10/40 | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

- (21) 出願番号 特願2000-363118 (P2000-363118)
- (22) 出願日 平成12年11月29日 (2000.11.29)
- (31) 優先権主張番号 特願平11-338614
- (32) 優先日 平成11年11月29日 (1999.11.29)
- (33) 優先権主張国 日本 (J P)
- (31) 優先権主張番号 特願2000-243980 (P2000-243980)
- (32) 優先日 平成12年8月11日 (2000.8.11)
- (33) 優先権主張国 日本 (J P)

- (71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区蔵が関三丁目2番5号
- (72) 発明者 小田川 健二
千葉県袖ヶ浦市長浦字二丁目580番32 三井化学株式会社内
- (72) 発明者 倉沢 辰博
千葉県袖ヶ浦市長浦字二丁目580番32 三井化学株式会社内
- (74) 代理人 100075524
弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活性物質および電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 充電状態において熱的な安定性が高く、かつ高い初期放電容量と良好なサイクル特性が得られる正極活性物質を提供する。

【解決手段】 R-3mの空間群に属した層状岩塩型のリチウム複合酸化物であって、式(1)で表される組成を有し、

$$Li_{1-x} (Ni_{1-y} Co_{1-y} M)_x O_2 \quad (1)$$

(x, yは原子比率で、0.05 ≤ x ≤ 0.35, 0.01 ≤ y ≤ 0.20, MはMn, Fe, Al, Ga, Mgから選ばれる1種以上の元素。α, βはNi, Co, 元素Mの総和を1とした時の原子比率で、0 < α < 1, 1, 1, 9 < β < 2, 1)

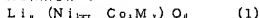
酸素位置パラメータ (Z_o) が0.2360~0.2420で、かつ式(2)のリチウム-酸素間距離 (d) が、0.2100nm~0.2150nmであるリチウム複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活性物質。

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_o\right)^2 c^2} \quad (2)$$

(a, cは六方晶系における格子定数で、Z_oは酸素位置パラメータ。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-3mの空間群に属した層状岩塩型のリチウム複合酸化物であって、下記一般式(1)で表される組成を有し、



(式中、x, yは原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、MはMn, Fe, Al, Ga, Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α , β はNi, Co, 元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2$ 、)

酸素位置パラメータ(Zo)が0.2360~0.2420であり、かつ下記式(2)で定義されるリチウム-酸素間距離(d)が、 $0.2100 \text{ nm} \sim 0.2150 \text{ nm}$ であるリチウム複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質。

【化1】

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_o\right)^2 c^2} \quad (2)$$

(式中、a, cは六方晶系における格子定数であり、Zoは酸素位置パラメータである。)

【請求項2】 下記一般式(3)で表される組成を有した請求項1に記載のリチウム複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質。



(式中、x, y, zは原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.15$ 、 $0.05 \leq y + z \leq 0.20$ 、 $0.50 \leq 1 - x - y - z \leq 0.80$ 、MはFe, Al, Ga, Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α , β はNi, Co, Mn, 元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2$ 、)

【請求項3】 微細な一次粒子の集合体である二次粒子で構成され、二次粒子の平均粒径が、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、一次粒子の平均粒径が、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であること特徴とする請求項1~2に記載のリチウム複合酸化物粉末からなるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用電極。

【請求項5】 請求項1~3のいずれかに記載の正極活物質を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定のリチウム複合酸化物よりなるリチウム二次電池用正極活物質、及びそれを正極に用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、ノート型パソコン、カメラ型VTR等のポータブル機器の需要が増加して

いる。これらの機器には、小型軽量の二次電池が不可欠である。これまで二次電池としては、主にNi-Cd電池やNi水素電池が使われてきたが、これらの電池は、小型軽量化の限界にある。

【0003】 その一方で、負極に金属リチウムやリチウムを吸蔵・脱離できる物質を用いるリチウム二次電池が開発された。この電池は、これまでの小型二次電池に比べて高電圧が得られるうえエネルギー密度が高いという特徴があり、これまでの電池よりも小型軽量な二次電池をつくることのできる。

【0004】 携帯機器をより使いやすくするために、更なる電池の小型軽量化が求められている。現在、市販リチウム二次電池の正極活物質には、放電容量が約130mAh/gのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が一般に用いられているが、電池の更なる小型軽量化には、正極活物質の放電容量を増大させることが必須である。

【0005】 しかし、LiCoO₂の電気化学的反応の電圧が高い反面、電解液の分解が起こるため充電電圧には上限があるために、LiCoO₂の放電容量をこれ以上増大させることが難しいという問題がある。

【0006】 LiCoO₂の代替材料としてニッケル酸リチウム(LiNiO₂)が提案されているが、LiCoO₂よりも高い初期充放電容量が得られるものの、サイクル特性が悪く、数回~数十回充放電を繰り返すと、放電容量がLiCoO₂と同レベルにまで低下するという問題がある。

【0007】 また、ニッケル酸リチウムに他の元素を添加して改良を加えた複合酸化物を電極としたリチウム二次電池が、たとえば、特開昭62-90863号公報、特開昭62-264560号公報、特開平4-171659号公報、特開平5-101827号公報、特開平5-283076号公報などに提案されている。

【0008】 特開昭62-90863号公報では、Al, Mn, Ni, O₂(但し、Alはアルカリ金属、Mは遷移金属、NはAl, In, Snであり、 $0.05 \leq x \leq 1$ 、 $0.85 \leq y \leq 1$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.1$)で表される複合酸化物が、特開昭62-264560号公報では、LiNi_{1-x}Co_xO₂(但し、 $0 < x \leq 0.27$)で表される複合金属酸化物が、特開平4-171659号公報では、LiMO₂(但し、Liの一部がアルカリ土類金属で置換され、MはCo, Fe, Niであり、 $1.9 < z < 2$ 、)で示されるリチウム複合酸化物が、特開平5-101827号公報では、Li_{1-x}M_xNi_{1-y}O₂(但し、MはMg, V, Cr, Cuであり、 $0 < x < 1$ 、 $3.0 < 2 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.8 < z < 2$ 、)で表される活物質が、特開平5-283076号公報には、Li_{1-x}Ni_xMe₂O₂(但し、MeはTi, V, Mn, Feであり、 $0.2 < y \leq 1$ 、3、MeがTl, V, Feの場合は $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合は $0 < x < 0.6$)で表される活物質が提案されて

いる。

【0009】一方、ニッケル酸リチウムおよび、それ以外の元素を添加した複合酸化物の物性を最適化して放電容量やサイクル特性を改良する提案がなされている。

【0010】特開平5-290845号公報、特開平6-60887号公報、特開平6-96769号公報、粉末X線回折パターンから得られる回折線のピーク強度比を最適化する提案がなされている。特開平5-290845号公報では、線源にCuK α を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta=44.4^\circ$ 、 18.8° 付近の回折線のピーク強度比(144.4°/18.8°)が0.75以上2.5以下の範囲にあるLi₁Ni₁O₂が、特開平6-60887号公報では、線源にCuK α を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta=19^\circ$ 、 44° 付近の(003)面および(104)面の回折X線の強度比(1104/1003)が0.35以上0.68以下の範囲にあるLi₁Ni₁O₂が、特開平6-96769号公報では、X線回折法による(003)面および(104)面の反射のピーク強度の強度比(003/104)が1.2以上のLi₁Ni₁O₂が提案されている。

【0011】また、特開平6-124707号公報では、格子定数を最適化する提案がなされており、X線回折から測定される六方晶系の格子定数a₀が2.85~2.89Å、c₀が1.4、2~1.4ÅであるLi₁(Ni_{1-x}Me_x)O₂が提案されている。

【0012】さらに、特開平8-319120号公報、特開平9-298061号公報では、粉末X線回折パターンのリートベルト解析法を取り入れた物性の最適化による改良が提案されている。特開平8-319120号公報では、X線回折のリートベルト解析法による3aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上で、かつ空間群R-3mに属する化合物の純度が90%以上であるLi₁Ni_{1-x}Me_xO₂が、特開平9-298061号公報では、空間群R-3mに属した層状岩塩型構造をもち、六方晶系の格子定数a₀が2.870~0.2880nm、c₀が1.4175~1.4210nmであり、リチウムの3bサイト占有率が0~0.07ニッケルの3aサイト占有率が0~0.08であり、3aサイトと3bサイトを占有しているリチウムの合計が0.92~1.02、3aサイトと3bサイトを占有しているニッケルの合計が0.98~1.08であるLi₁Ni_{1-x}O₂系のニッケル酸リチウムが提案されている。

【0013】しかしながら、ニッケル酸リチウムを正極活物質としたリチウム二次電池の充放電特性は、活物質だけでなく、合成条件にも強く依存するため、従来から提案されているニッケル酸リチウムを用いた場合、初期の放電容量が小さかったり、充放電サイクルの増加に伴い放電容量の低下が著しい場合があるなど、これらの点で再現性に乏しいという問題があった。

【0014】また、ニッケル酸リチウムには、高い放電容量と良好なサイクル特性とともに、充電状態において熱的な安定性が高いことが望まれている。熱的な安定性の向上については、ニッケル酸リチウムに種々の元素を添加する試みが行われている。しかしながら、活物質の組成と構造物性の両面からの最適化が不十分であるという問題点があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来提案されているニッケル酸リチウムより、充電状態において熱的な安定性が高く、かつ高い初期放電容量と良好なサイクル特性を再現性良く得られる正極活物質を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討の結果、粉末X線回折パターンからリートベルト解析法を用いて得られる、酸素位置パラメータ(Zo)、及びリチウム-酸素間距離

(d)が、特定の組成範囲において、初期の放電容量及び充放電サイクル特性に良い相関があり、酸素位置パラメータ(Zo)、及びリチウム-酸素間距離(d)がある範囲に入るような正極活物質を調整することで、良好な初期放電容量及び充放電サイクル特性が得られることを見出した。

【0017】また、充電状態におけるリチウム複合酸化物の熱分解挙動を詳細に調べた結果、熱的な安定性が高い組成範囲を見出した。さらに、電解液存在下での充電状態におけるリチウム複合酸化物の発熱挙動を詳細に検討した結果、上記のリチウム複合酸化物の組成範囲のうち、特定の範囲では、正極活物質の熱的な安定性が著しく改善されることを見出した。具体的には、電解液存在下での充電状態における発熱ピーク温度がより高く、発熱量がより小さい正極活物質が得られることを見出し、本発明に至った。

【0018】本発明は、R-3mの空間群に属した層状岩塩型のリチウム複合酸化物であって、下記一般式

(1)で表される組成を有し、

$$\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2 \quad (1)$$

(式中、x、yは原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、MはMn、Fe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α 、 β は、Ni、Co、元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$)

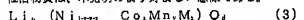
酸素位置パラメータ(Zo)が0.236~0.242であり、かつ下記式(2)で定義されるリチウム-酸素間距離(d)が、0.2100nm~0.2150nmであるリチウム複合酸化物よりなるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【化2】

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_0\right)^2 c^2} \quad (2)$$

(式中、 a 、 c は六方晶系における格子定数であり、 z_0 は酸素位置パラメータである。)

【0019】前記リチウム複合酸化物粉末が、下記一般式(3)で表される組成を有するリチウム二次電池用正極活性物質は、本発明のより好ましい態様である。



(式中、 x 、 y 、 z は原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.15$ 、 $0.05 \leq y+z \leq 0.20$ 、 $0.50 \leq 1-x-y-z \leq 0.80$ 、 M はFe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α 、 β は、Ni、Co、Mn、元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1.1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$)

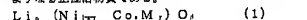
【0020】前記リチウム複合酸化物粉末が、微細な一次粒子の集合体である二次粒子で構成され、二次粒子の平均粒径が、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、一次粒子の平均粒径が、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用正極活性物質は、本発明のさらに好ましい態様である。

【0021】また、本発明は前記正極活性物質を含むリチウム二次電池用電極を提供する。

【0022】さらに本発明は前記正極活性物質を用いたリチウム二次電池を提供する。

【0023】

【発明の詳細な説明】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるリチウム二次電池用正極活性物質は、 $R-3\text{m}$ の空間群に属した層状岩塩型の結晶構造を有し、一般式(1)で表される組成を有するリチウム複合酸化物よりなる正極活性物質である。



(式中、 x 、 y 、 z は原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 M はMn、Fe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α 、 β は、Ni、Co、元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1.1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$)

【0024】Coは、本発明のリチウム複合酸化物の構造を安定化させ、充放電サイクル特性の向上に寄与する。元素Mは、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態における熱的な安定性の向上や、充放電サイクル特性の向上に効果がある。Coの含有量は、充放電サイクル特性の向上と高い放電容量の観点から、 $0.10 \leq x \leq 0.33$ であることがより好ましい。また、元素Mの含有量は、充電状態におけるニッケルリチウムの熱的な安定性向上効果と高い放電容量の観点から、 $0.02 \leq y \leq 0.15$ であることがより好ましい。

【0025】本発明におけるリチウム二次電池用正極活性物質に適したリチウム複合酸化物は、酸素位置パラメー

タ(z_0)が $0.2360 \sim 0.2420$ であることが好ましい。酸素位置パラメータ(z_0)は、充放電特性と良い相関を示し、 z_0 がこの範囲であれば、高い放電容量と良好な充放電サイクル特性を示す。好ましくは、 z_0 が $0.2370 \sim 0.2417$ の範囲、さらに好ましくは、 z_0 が $0.2375 \sim 0.2415$ の範囲である。 z_0 は、正極活性物質の粉末X線回折パターンを元に、リートベルト解析を行う事により得られる数値である。

【0026】また、本発明におけるリチウム二次電池用正極活性物質に適したリチウム複合酸化物は、次式

(2)：

【化3】

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_0\right)^2 c^2} \quad (2)$$

(式中、 a 、 c は六方晶系における格子定数であり、 z_0 は酸素位置パラメータである)で定義されるリチウム-酸素間距離(d)が、 $0.2100 \text{ nm} \sim 0.2150 \text{ nm}$ である事が好ましい。リチウム-酸素間距離(d)も、充放電特性と良い相関を示し、 d がこの範囲であれば、高い放電容量と良好な充放電サイクル特性を示す。好ましくは、 d が $0.2102 \text{ nm} \sim 0.2145 \text{ nm}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $0.2105 \text{ nm} \sim 0.2140 \text{ nm}$ の範囲である。ここで、格子定数 a 、 c 、及び酸素位置パラメータ z_0 は、正極活性物質の粉末X線回折パターンを元に、リートベルト解析を行う事により得られる数値である。

【0027】本発明におけるリチウム複合酸化物は、下記一般式(3)で表される組成を有し、Ni、Coに加えMnを必須の含有元素とすることがより好ましい。



(式中、 x 、 y 、 z は原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.15$ 、 $0.05 \leq y+z \leq 0.20$ 、 $0.50 \leq 1-x-y-z \leq 0.80$ 、 M はFe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α 、 β は、Ni、Co、Mn、元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1.1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$)

【0028】Coは、本発明のリチウム複合酸化物の構造を安定化させ、本発明のリチウム複合酸化物を正極活性物質とした電池の充放電サイクル特性の向上や、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性の向上に寄与する。Mnは、本発明のリチウム複合酸化物を正極活性物質とした電池の放電容量の大きく低下させることなく、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性の向上に寄与する。さらに元素Mは、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態における熱的な安定性の向上や、本発明のリチウム複合酸化物を正極活性物質とした電池の充放電サイクル特性の向上に効果があり、高

い放電容量と充放電サイクル特性の向上や充放電サイクル特性の向上のバランスを見て適宜加えられる。高い放電容量と充放電サイクル特性の向上や充放電サイクル特性の向上のバランスから、Co, Mn, 元素Mの含有量の関数である、 $y+z$ と $1-x-y-z$ の範囲が制限される。

【0029】Coの含有量は、充放電サイクル特性の向上と高い放電容量の観点から、 $0.10 \leq x \leq 0.33$ であることがより好ましい。Mnの含有量は、高い放電容量と充放電状態における熱的な安定性の向上の観点から、 $0.07 \leq y \leq 0.15$ であることがより好ましい。また元素Mの含有量は、高い放電容量と充放電サイクル特性の向上のバランスから、 $0.0 \leq x \leq 0.10$ がより好ましい。同様の理由により、Co, Mn, 元素Mの含有量は、 $0.07 \leq y+z \leq 0.15$ 、 $0.45 \leq 1-x-y-z \leq 0.75$ の範囲がより好ましい。

【0030】本発明のリチウム複合酸化物粉末は、微細な一次粒子の集合体である二次粒子で構成され、二次粒子の平均粒径が、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、一次粒子の平均粒径が、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0031】リチウム二次電池用正極活性物質に好適に用いられるという観点から、二次粒子の平均粒径は、 $3 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましい。二次粒子の平均粒径や粒度分布は、一般的なレーザ回折散光法を用いた粒度分布測定装置で確認できる。また、二次粒子を構成する一次粒子の平均粒径は、非常に微細であるとリチウム複合酸化物の充放電状態での熱的な安定性が低下する。平均的な一次粒子径は、電子顕微鏡等で確認することができる。

【0032】そして、本発明のリチウム複合酸化物を正極活性物質として用いたリチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池は本発明の好適な実施態様である。

【0033】前記リチウム複合酸化物を正極活性物質として用いたリチウム二次電池の例を挙げると、通常電極となる負極と正極、及び非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0034】正極を構成する正極活性物質として、前記リチウム複合酸化物が好適に使用される。また、正極活性物質として、前記リチウム複合酸化物の他に、その他のリチウムと遷移金属の複合酸化物、例えばLiCoO₂粉末やLiMnO₂粉末を適宜混合して用いることもできる。

【0035】また正極は、前記正極活性物質のほか、ポリリニレン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のバインダやアセチレンブラックや黒鉛など導電剤が含まれる。

【0036】負極を構成する負極活性物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料、リチウムイオンをド

ーブ・脱ドーブすることが可能な酸化スズ、酸化ニオブ、酸化バナジウム、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能なシリコンのいずれを用いることができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛などが用いられる。

【0037】負極活性物質としては、電池のエネルギー密度を高くするという観点から、X線解析で測定した（002）面の面間隔（d002）が 0.340 nm 以下の炭素材料が好ましく、密度が 1.70 g/cm^3 以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましいものとして推奨される。

【0038】また負極は、前記負極活性物質のほか、ポリリニレン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のバインダが含まれる。

【0039】非水電解液としては、通常プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートを含むカーボネート化合物などの非水溶媒に、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、Li₂SiF₆、Li₂C₂F₆ SO₃などの電解質を混合した溶液が用いられている。非水溶媒としては、各種非水溶媒の混合物や、添加剤を配合したものが提案されているが、従来提案の非水溶媒から適宜選択して使用することができる。

【0040】また電解質としては、上記したLiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、Li₂SiF₆、Li₂C₂F₆ SO₃のほか、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。LiOSO₂R¹（SO₂R¹）（SO₂R²）、LiC（SO₂R¹）（SO₂R²）（SO₂R³）、LiN（SO₂OR¹）（SO₂OR²）（ここで、R¹～R³は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）。これらのリチウム塩は単独でも、また2種以上を混合しても使用できる。

【0041】セパレータは正極と負極を電気的に絶縁しかつリチウムイオンを透過する膜であって、多孔性膜や高分子電解質が例示される。多孔性膜としては多孔性ポリマーフィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィンやポリイミド、ポリフッ化ビニリデンが例示される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で潤滑させた高分子が挙げられる。本発明の電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用しても良い。

【0042】このような非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したものが共通して使用される。

【0043】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0044】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレス、またはアルミニウムの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

【0045】一方、リートベルト解析による酸素位置パラメータ (Z_0)、及びリチウム-酸素間距離 (d) の算出は、次に述べる手順により行った。まず、正極活物質のX線回折パターンを測定する。測定は、できるだけ狭いスリットを用いた光学系を用いることが好ましい。リートベルト解析においてフィッティングの精度を高くすることができる。理化学電機製のモノクロメータ付X線回折装置の場合、divergence Slit (DS)、Scattering Slit (SS)、Receiving Slit (RS)、及びモノクロメータのReceiving Slit (RS_a) は、それぞれ0.5°, 0.5°, 0.15mm, 0.6mmのものが使われている。解析に使用する2θの範囲は、広いほうが良く、10~120°の範囲を測定することが好ましい。X線の線源は一般的なCu-Kα線が使われる。線源の電流・電圧の条件は、たとえば50kV、200mAが選ばれる。2θの走査方法は、ステップスキャンが好ましい。2θの走査はゆっくり行う事が好ましく、た*

*とえば走査速度は3秒/Stepなどの条件が選ばれる。

【0046】このようにして、測定したX線回折パターンを基にリートベルト解析を行う。リートベルト解析は、予想した構造モデルを基に計算したX線回折パターンを実測のX線回折パターンに当てはめ、予め設定した構造モデルのパラメータを実測のX線回折パターンに一致するように精密化していくという解析方法である。

【0047】リートベルト解析に使うプログラムは、たとえば、無線材研の泉富士夫氏が作られたRietan[®]を利用することができる (R. Izumi, The Rietveld Method, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993ap. 13.)). 本発明においては、Rietan 97βを使用した。正極活物質の結晶が属する空間群をR-3mとし、例えば表1に示したような結晶構造モデルを用いて解析することができる。表1において、3aサイトにおけるT(1)の占有率(a)、6cサイトにおける酸素のz軸方向の原子位置(Z_0)、等方性熱膨張パラメータ(B_0)が、リートベルト解析により精密化するパラメータである。ただし、表1において、T(1)およびT(2)は、仮想の遷移金属イオンであり、TはT = [Ni²⁺, Co³⁺, Mn²⁺] (M²⁺は、Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Mg²⁺なる群から選ばれた一種以上のイオン)を表している。また、その他のバックグラウンドパラメータや格子定数a、c等の解析に必要なパラメータは、R因子が順調に低下するように、順次設定して解析を行う。解析に使用したX線回折パターンの2θ範囲は、主要な回折線が含まれている15~120°の範囲が選ばれる。解析の終了は、計算値と実測値の残差の値(R_w値)が小さく、10%以下になった時を目安とすることができる。このようにして、精密化された酸素位置パラメータ(Z_0)は求められる。そして、同様に精密化された格子定数a、c、及び酸素位置パラメータ(Z_0)から式(2)に基づいてリチウム-酸素間距離を計算する。

【0048】

【表1】

| | サイト | 占有率g | 原子座標 | | | 等方性熱膨張パラメータB |
|-----------------|-----|------|------|---|----------------|----------------|
| | | | x | y | z | |
| Li ⁺ | a | 1a | 0 | 0 | 0 | B ₀ |
| T(1) | 3a | a | 0 | 0 | 0 | B ₀ |
| T(2) | 3b | 1 | 0 | 0 | 1/2 | B ₀ |
| O ²⁻ | 6c | 1 | 0 | 0 | Z ₀ | B ₀ |

【0049】本発明のリチウム二次電池用正極活物質に適したリチウム複合酸化物を得る好適な方法としては、次のような方法あげることができる。まず、ニッケル塩とコバルト塩及びFe、Mn、Al、Ga、Mgからなる群から選ばれたの硝酸塩を所定の比率で混合した水溶液と本発明のリチウム水溶液を反応させて、β型複合水酸化ニッケルの水スラリーを調製する。これに、過硫酸

アルカリなどの酸化剤とアルカリ水溶液を加え反応させた後、洗浄及び乾燥してオキシ水酸化ニッケルを得る。それを水酸化リチウム等のLiと混合した後、熱処理することにより、リチウム二次電池用正極活物質に適したリチウム複合酸化物を得る。

【0050】また別の方法として、ニッケル塩とコバルト塩及びFe、Mn、Al、Mgからなる群から選ばれた

たの硝酸塩を所定の比率で混合した水溶液と水酸化アリカリ水溶液を反応させ複合水酸化ニッケルの水スラリーを調整する。これを洗浄及び乾燥して複合水酸化ニッケル粉末を得る。それを水酸化リチウム等のLi塩、必要に応じてAl、Ga、Mgからなる群から選ばれた塩と混合した後、熟処理することにより、リチウム二次電池用正極活性物質を得る手法を挙げることができる。各々の製造条件は、酸素置換パラメータ (Z_o)、もしくはリチウム-酸素間距離 (d) が特定の値を持つように適宜選択することができる。

【0051】

(実施例)以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

【0052】実施例1

Ni、Co及びAlの原子比が8:2:15:3であるCo、Al含有β型オキシ水酸化ニッケルと水酸化リチウム1水和物を、Ni、Co、Alに対するLiのモル比が $Li/(Ni+Co+Al)=1.03$ となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5 l/分の酸素気流中で、1℃/分の速度で昇温し、750℃で8時間熟処理した。放冷して取り出し後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約10 μmの複合酸化物粉末を得た。複合酸化物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンは $LiNiO_2$ と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。さらに、X線回折パターンのデータを用いてリートベルト解析を行い、酸素置換パラメータ (Z_o) 及びリチウム-酸素間距離 (d) を求めた。

【0053】上記の複合酸化物を使った電池の充放電試験を以下のように実施した。まず、得られた粉体とアセチレンブラック、チフロン(登録商標)バインダーを混合比6:2:1の割合で混合し、その混合粉24 mgを採取して10 mm φのSUS304製メッシュ(100メッシュ)上に5 t/cm²で圧着後、140℃で乾燥したものを用いた。負極には金属Li箔、セパレーターにはPE製多孔膜、電解液には1 mol/lのLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液(体積比1:1)を用いて、アルゴン雰囲気グローブボックス中にてコイン電池を作製した。電池の充放電試験は、20 mA/gの定電流で4.3 Vまで充電し、20 mA/gの定電流で3.0 Vまで放電することを繰り返し、初回の放電容量、20サイクル後の放電容量の保持率を調べた。

【0054】また、熱安定性試験を以下のように実施した。充放電試験の場合と同様な手法で電池を作製し、0.5 mA/cm²の定電流で4.2 Vまで充電する。充電した電池をアルゴン雰囲気下で分解し、正極板を取り出した後、ジメチルカーボネートで洗浄し、室温で真

空乾燥を行った。取り出した正極板から、粉末を5 mg採取し、熱重量分析の試料とした。熱重量分析は昇温速度を2℃/分とし、Arガスをフローさせて行った。複合酸化物の熱安定性は室温と250℃での重量変化率で評価した。重量変化率が小さいほど、熱的な安定性が高く、安全性の高い正極活性物質であると言える。結果を表2に示した。

【0055】実施例2

720℃で熟処理した以外は、実施例1と同様に、平均二次粒子径が約10 μmの複合酸化物粉末を合成した。複合酸化物粉末X線回折パターンは $LiNiO_2$ と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリートベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0056】実施例3

Ni、Co及びAlの原子比が80:15:5であるCo、Al含有β型オキシ水酸化ニッケルと水酸化リチウム1水和物を、Ni、Co、Alに対するLiのモル比が $Li/(Ni+Co+Al)=1.03$ となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5 l/分の酸素気流中で、1℃/分の速度で昇温し、780℃で8時間熟処理した。放冷して取り出し後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約8 μmの複合酸化物粉末を得た。複合酸化物粉末X線回折パターンは $LiNiO_2$ と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリートベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0057】実施例4

750℃で熟処理した以外は、実施例3と同様に、平均二次粒子径が約8 μmの複合酸化物粉末を合成した。複合酸化物粉末X線回折パターンは $LiNiO_2$ と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリートベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0058】実施例5

Ni、Co及びMnの原子比が78:14:8であるCo、Mn含有β型オキシ水酸化ニッケルと水酸化リチウム1水和物を、Ni、Co、Mnに対するLiのモル比が $Li/(Ni+Co+Mn)=1.03$ となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を密閉容器に入れ、オープンにて150℃で48時間熟処理した後、容器から粉末を取り出し、管状炉にて流量0.5 l/分の酸素気流中で、1℃/分の速度で昇温し、700℃で8時間熟処理した。放冷して取り出し後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約10 μmの複合酸化物粉末を得た。複合酸化物粉末X線回折パターン

はLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0059】実施例6

管状炉にて750℃で熱処理した以外は、実施例5と同様に、平均二次粒子径が約10μmの複合酸化物粉末を合成した。複合酸化物粉末X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0060】実施例7

Ni、Co、Mn及びAlの原子比が74:13:10:3であるCo、Mn、Al含有β型オキシ水酸化ニッケルと水酸化リチウム1水和物とを、Ni、Co、Mn、Alに対するLiのモル比がLi/(Ni+Co+Mn+Al)=1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5l/minの酸素気流中で、1℃/分の速度で昇温し、750℃で8時間熱処理した。放冷して取り出し後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約7μmの複合酸化物粉末を得た。複合酸化物粉末X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0061】実施例8

720℃で熱処理した以外は、実施例5と同様に、平均二次粒子径が約10μmの複合酸化物粉末を合成した。複合酸化物粉末X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0062】実施例9

Ni、Co、及びMnの原子比が60:31:9であるCo、Mn含有β型水酸化ニッケルと水酸化リチウムとを、Ni、Co、Mnに対するLiのモル比がLi/(Ni+Co+Mn)=1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5l/minの酸素気流中で、1℃/分の速度で昇温し、850℃で8時間熱処理した。放冷して取り出し後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約12μmの複合酸化物粉末を得た。複合酸化物粉末X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実

施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0063】実施例10

Ni、Coの原子比が70:30であるCo含有β型水酸化ニッケルと水酸化アルミニウムをモル比で95:5の比率になるように混合した後、さらに水酸化リチウムを、Ni、Co、Alに対するLiのモル比がLi/(Ni+Co+Al)=1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5l/minの酸素気流中で、1℃/分の速度で昇温し、800℃で8時間熱処理した。放冷して取り出し後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約8μmの複合酸化物粉末を得た。複合酸化物粉末X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0064】比較例1

管状炉にて750℃で熱処理した以外は、実施例5と同様に、平均二次粒子径が約12μmの複合酸化物粉末を合成した。複合酸化物粉末X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0065】比較例2

Co含有オキシ水酸化ニッケル(Ni_{0.95}Co_{0.05})OHと水酸化アルミニウムAl(OH)₃とのモル比が0.97:0.03となるように混合したこの混合粉末と水酸化リチウム1水和物とを、Ni、Co、Alに対するLiのモル比がLi/(Ni+Co+Al)=1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5l/minの酸素気流中で、1℃/分の速度で昇温し、800℃で8時間熱処理した。放冷して取り出し後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約8μmの複合酸化物粉末を得た。複合酸化物粉末X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、不純物ピークは見られなかった。実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表2に示した。

【0066】表2から、実施例1〜10は、充放電試験結果、熱安定性試験結果ともに良好であることがわかる。比較例1〜2は、実施例1〜10に比べ、容量保持率が劣っている。

【0067】

【表2】

| | リットル解析結果 | | | 充放電試験結果 | | 熱安定性試験結果 | |
|--------|-----------------|-----------------------------|----------------|---------|----------------|----------------|--|
| | R _{sp} | 酸素位置パラメータ (Z _o) | リチウム一酸素間距離 (d) | 最初の放電容量 | 20 サイクル後の容量保持率 | 室温と250℃での容量変化率 | |
| | [%] | | [nm] | [mAh] | [%] | [%] | |
| 実施例 1 | 8.94 | 0.2382 | 0.21271 | 3.02 | 97.8 | 1.0 | |
| 実施例 2 | 8.14 | 0.2388 | 0.21305 | 2.98 | 97.3 | 1.1 | |
| 実施例 3 | 9.35 | 0.2377 | 0.21384 | 2.91 | 97.6 | 0.9 | |
| 実施例 4 | 9.00 | 0.2381 | 0.21379 | 2.87 | 97.5 | 1.0 | |
| 実施例 5 | 7.88 | 0.2388 | 0.21339 | 3.05 | 96.5 | 1.3 | |
| 実施例 6 | 7.49 | 0.2396 | 0.21267 | 3.04 | 95.8 | 1.4 | |
| 実施例 7 | 8.19 | 0.2395 | 0.21295 | 3.07 | 97.2 | 1.1 | |
| 実施例 8 | 8.24 | 0.2397 | 0.21286 | 3.00 | 96.8 | 1.2 | |
| 実施例 9 | 8.27 | 0.2398 | 0.21177 | 2.75 | 99.2 | 1.2 | |
| 実施例 10 | 8.12 | 0.2404 | 0.21091 | 2.75 | 99.5 | 1.3 | |
| 比較例 1 | 9.85 | 0.2373 | 0.21652 | 2.75 | 79.2 | 2.7 | |
| 比較例 2 | 9.64 | 0.2429 | 0.20948 | 2.50 | 93.3 | 0.9 | |

【0068】実施例 11

Ni、Co、Mnの原子比が60:30:10であるCo、Mn含有β型水酸化ニッケルと水酸化リチウム1水和物を、モル比で1:1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5 l/minの酸素気流中で、850℃で8時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約14 μmのリチウム複合酸化物粉末を得た。

【0069】次に、上記リチウム複合酸化物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、同定可能な不純物ピークは見られなかった。さらに、X線回折パターンのデータを用いてリットル解析を行い、酸素位置パラメータ (Z_o) 及びリチウム一酸素間距離 (d) を求めた。

【0070】そして、上記のリチウム複合酸化物を使った電池の充放電試験を実施例1と同じように実施した。そして、熱安定性試験を以下のように実施した。充放電試験の場合と同様な手法で電池を製作し、正極活性物質に対し20 mA/gの定電流で4.3 Vまで充電後、定電圧充電を行った。充電した電池をアルゴン雰囲気下で分解し、正極板を取り出した後、電解液、正極活性物質、バインダ、導電剤を含んだ電極を4.5 mg採取し、SU S製15 μl用の密封型容器に封入して熱分析の試料とした。電極に含まれている電解液と正極活性物質との重量比は、約0.38であった。熱分析は、セイコー電子製DSC装置 (DSC220) を用いた。DSC測定は、昇温速度を5℃/minとし、Arガスを250 ml/minの流量でフローさせて測定した。測定したデータは、空の状態の容器を同じ測定条件で測定したデータをバックグラウンドとして差し引くという処理を施した。そして、最大の発熱ピークにおけるピーク温度と100~350℃までのDSC曲線の積分値 (すなわち、発熱量) を求めた。結果を表3示した。

【0071】実施例 12

Ni、Co、Mn、Alの原子比が60:27:10:3であるCo、Mn、Al含有β型水酸化ニッケルと水酸化リチウム1水和物を、モル比で1:1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5 l/minの酸素気流中で、850℃で8時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約10 μmのリチウム複合酸化物粉末を得た。

【0072】次に、実施例1と同様に、上記リチウム複合酸化物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、同定可能な不純物ピークは見られなかった。そして、実施例11と同様にリットル解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表3示した。

【0073】実施例 13

Ni、Coの原子比が80:20あるCo含有β型水酸化ニッケルと無水水酸化リチウムと水酸化アルミニウムを、モル比0.9:0.1:1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5 l/minの酸素気流中で、780℃で8時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約8 μmのリチウム複合酸化物粉末を得た。

【0074】次に、実施例11と同様に、上記リチウム複合酸化物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、同定可能な不純物ピークは見られなかった。そして、実施例11と同様にリットル解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表3示した。

【0075】実施例 14

Ni、Co、Alの原子比が67:30:3であるCo

o、Al含有β型水酸化ニッケルと無水水酸化リチウムを、モル比で1:1.03となるように、窒素中にメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5 l/minの酸素気流中で、850℃で8時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約7 μmのリチウム複合酸化化合物粉末を得た。

【0076】次に、実施例11と同様に、上記リチウム複合酸化化合物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、同定可能な不純物ピークは見*

られなかった。そして、実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。結果を表3示した。

【0077】表3から、実施例11~14は、比較例1~2に比べ、充放電試験結果は良好であることがわかる。特に、Mnを含む実施例11~12は、Mnを含まない実施例13~14に比して、電解液存在下での熱的な安定性が高いことがわかる。

【0078】

【表3】

| | リットベルト解析結果 | | | 充放電試験結果 | | 熱安定性試験結果 | |
|--------|------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| | R _{int} | 酸素位置 パラメータ (Å) | リチウム 一次相 距離(d) [nm] | 初回の 放電容量 [mAh] | 20 サイ クル後の 容量保 持率 [%] | 発熱ピー ク温度 [℃] | 100~350℃ までの発熱 量 [kJ/g] |
| | [%] | | | [mAh] | [%] | | |
| 実施例 11 | 9.2 | 0.2410 | 0.2106 | 2.76 | 99.2 | 289 | 1.43 |
| 実施例 12 | 8.8 | 0.2405 | 0.2111 | 2.60 | 98.0 | 290 | 1.37 |
| 実施例 13 | 9.8 | 0.2397 | 0.2130 | 2.72 | 97.5 | 260 | 1.68 |
| 実施例 14 | 9.1 | 0.2404 | 0.2103 | 2.77 | 99.0 | 254 | 1.62 |

【0079】実施例11~14の熱安定性試験で測定した電解液存在下でのDSC曲線を図1および2に示す。図1から、実施例11および12では220℃付近に小さい発熱ピークは観測されるものの、主要な発熱ピークは280~290℃と非常に高温にあることがわかる。図2と表3から、実施例13および14は、実施例11および12に比べ、発熱ピークはブロードであるものの、発熱ピーク温度は低く、かつ発熱ピークの面積に相当する発熱量が大きいことがわかる。

【0080】

【発明の効果】本発明のリチウム複合酸化化合物からなる正極活性物質は、従来の正極活性物質に比べて、充電状態での熱的な安定性も高く、かつ高い初期放電容量が得られる※

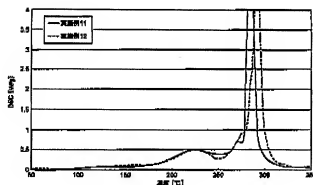
20※とともに、充放電を数十回繰り返しても放電容量の劣化が小さい。さらには、本発明の正極活性物質を用いることにより、安全性が向上したサイクル劣化の少ない高エネルギー密度のリチウム二次電池を得ることができる。また、本発明の正極活性物質に適したリチウム複合酸化化合物は、再現性良く得ることができるという特徴を有している。

【図面の簡単な説明】

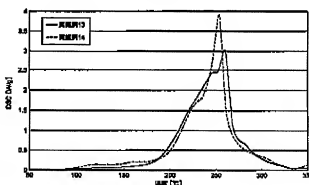
【図1】 実施例11および12の熱安定性試験で測定した電解液存在下でのDSC曲線を示す。

【図2】 実施例13および14の熱安定性試験で測定した電解液存在下でのDSC曲線を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ16 DJ17
IJ04 IJ05 HJ13
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB08
EA10 EA24 FA17 FA19 HA02
HA04 HA05 HA13